(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－274997
（P2002－274997A）
(43)公開日　平成14年９月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ	ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｃ３０Ｂ　29/38		Ｃ３０Ｂ　29/38	Ｄ　４Ｇ０７７

審査請求　未請求　請求項の数３　ＯＬ　（全　４　頁）

(21)出願番号　特願2001－78246(P2001－78246)

(22)出願日　平成13年３月19日(2001.3.19)

(71)出願人　591007860
株式会社日鉱マテリアルズ
東京都港区虎ノ門２丁目10番１号
(72)発明者　甲斐荘　敬司
埼玉県戸田市新曽南３丁目17番35号　株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場戸田分室内
(72)発明者　佐々木　伸一
埼玉県戸田市新曽南３丁目17番35号　株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場戸田分室内
(74)代理人　100090033
弁理士　荒船　博司

Ｆターム(参考)　4G077 AA03 BE15 DB05 ED05 ED06 TK01 TK06

(54)【発明の名称】　ＧａＮ系化合物半導体結晶の製造方法

(57)【要約】
【課題】　ＧａＮ系化合物半導体結晶と比較的よく格子整合する希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト基板を用いることにより、結晶欠陥が少ないＧａＮ系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造可能な方法を提供する。
【解決手段】　１または２種類以上の希土類元素を含む希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶を基板としてＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶基板の（０１１）面から１°から４°だけオフアングルさせた面を成長面とするようにした。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　１または２種類以上の希土類元素を含む希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶を基板としてＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶基板の（０１１）面から１°から４°だけオフアングルさせた面を成長面とすることを特徴とするＧａＮ系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項２】　前記オフアングルの方向は、＜１００＞方向であることを特徴とする請求項１に記載のＧａＮ系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項３】　基板として用いられる上記希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶は、希土類元素のうちＡｌ，Ｇａ，Ｉｎの少なくとも１種類とＮとの化合物であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載のＧａＮ系化合物半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光デバイス、電子デバイスなどの半導体デバイスの製造に用いられるＧａＮ系化合物半導体結晶の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】ＧａＮ、ＩｎＧａＮ、ＡｌＧａＮ、ＩｎＧａＡｌＮ等のＧａＮ系化合物半導体（$In_xGa_yAl_{1-x-y}N$　但し$0 \leqq x, y; x+y \leqq 1$）は、発光デバイスのみでなく、耐環境性に優れたデバイス、パワーデバイスなどの電子デバイス等の半導体デバイスの材料として期待され、またその他種々の分野で応用可能な材料として注目されている。

【０００３】従来、ＧａＮ系化合物半導体のバルク結晶を成長させるのは困難であったため、上記電子デバイスには、例えばサファイア等の異種結晶上へのヘテロエピタキシーによってＧａＮ等の薄膜単結晶を形成した基板が用いられていた。

【０００４】ところが、サファイア結晶とＧａＮ系化合物半導体結晶とは格子不整合性が大きいので、サファイア結晶上に成長させたＧａＮ系化合物半導体結晶の転位密度が大きくなり結晶欠陥が発生してしまうという問題があった。さらに、サファイアは熱伝導率が小さく放熱しにくいので、サファイア結晶上にＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させた基板を消費電力の大きい電子デバイス等に用いると高温になりやすいという問題があった。

【０００５】そこで、熱伝導率が大きくＧａＮ系化合物半導体結晶と格子整合する基板の必要性が一層高まり、ハイドライド気相成長法（以下、ＨＶＰＥと略する）を利用したＥＬＯ（Epitaxial lateral overgrowth）法等の研究が急速に進められた。ここでＥＬＯ法とは、例えばサファイア基板上に絶縁体マスクを形成し、該マスクの一部に開口部を設けて露出したサファイア基板面をエピタキシャル成長の種として結晶性の高いＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させる方法である。この方法によれば、マスクに設けられた開口部からＧａＮ系化合物半導体結晶の成長が始まりマスク上に成長層が広がっていくので、結晶中の転位密度を小さく抑えることができ、結晶欠陥の少ないＧａＮ系化合物半導体結晶を得ることができる。

2

【０００６】しかし、ＥＬＯ法により得られたＧａＮ系化合物半導体結晶ウェハは熱歪みが大きいため、ウェハ製造工程のポリッシングによりサファイア基板を離間させてＧａＮ系化合物半導体結晶ウェハを単体で得ようとするとＧａＮ系化合物半導体結晶ウェハが歪んでしまうという問題があった。

【０００７】そこで本発明者等は、異種結晶基板の材料の一つとして希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶を用い、且つその｛０１１｝面または｛１０１｝面を成長面としてＧａＮ系化合物半導体をヘテロエピタキシーによって成長させる方法を提案した（ＷＯ９５／２７８１５号）。なお、ここでいう｛０１１｝面または｛１０１｝面とは、それぞれ（０１１）面、（１０１）面と等価な面の組を表す。

【０００８】前記先願の成長技術によれば、例えば希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイトの一つである$NdGaO_3$を基板として、その｛０１１｝面または｛１０１｝面にＧａＮを成長させる場合、格子不整合は１．２％程度であり格子不整合性をサファイアやその代替品として用いられるＳｉＣを基板とした場合よりも極めて小さくなる。よって、結晶中の転位密度が低くなるので結晶欠陥の少ないＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させることができた。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記先願の成長方法では、ＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させる際に基板との格子不整合による結晶欠陥の発生を抑えることができたが、得られたＧａＮ系化合物半導体結晶の結晶状態が多結晶になってしまうこともあった。すなわち、前記先願の成長方法では半導体デバイスに適したＧａＮ化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができない場合があるという問題があった。

【００１０】本発明は、ＧａＮ系化合物半導体結晶と比較的よく格子整合する希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイトを基板として用いることにより、結晶欠陥が少ないＧａＮ系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造可能な方法を提供することを目的とする。

【００１１】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、１または２種類以上の希土類元素を含む希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶を基板としてＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶基板の（０１１）面から１°から４°だけオ

フアングルさせた面を成長面とすることを特徴とするＧａＮ系化合物半導体結晶の製造方法である。

【００１２】これにより、結晶欠陥が少ないＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させることができるとともに、ＧａＮ系化合物半導体結晶の単結晶化率が向上するので、半導体デバイスに適したＧａＮ系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができる。

【００１３】また、望ましくは前記オフアングルの方向を＜１００＞方向にするとよい。これにより、ＧａＮ系化合物半導体結晶の単結晶化率が特に高くなるので、ＧａＮ系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができる。

【００１４】また、基板として用いられる上記希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶は、希土類元素のうちＡｌ，Ｇａ，Ｉｎの少なくとも１種類とＮとの化合物であるようにするとよい。例えば、希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶として、ＮｄＧａＯ３結晶を利用することができる。また、結晶成長方法としてはハイドライドＶＰＥが望ましい。

【００１５】以下に、本発明を完成するに至った過程について説明する。

【００１６】まず、本発明者等は前記先願で提案したＧａＮ系化合物半導体結晶の成長方法により得られたＧａＮ系化合物半導体結晶の中には、結晶状態が多結晶になっているものがあることに気付いた。つまり、前記成長法法ではＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させる際に基板との格子不整合による結晶欠陥の発生を抑えることができたが、得られたＧａＮ系化合物半導体結晶の結晶状態が多結晶になる場合があるため、半導体デバイスの材料に適したＧａＮ化合物半導体結晶を製造する方法として実用化することは困難であることが判明した。

＊【００１７】そこで、本発明者等は前記成長方法にはさらに改良する余地があると考え、前記成長方法により得られるＧａＮ系化合物半導体結晶の結晶状態を改善すべく希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイトの一つであるＮｄＧａＯ３基板の成長面に着目して鋭意研究を重ねた。具体的には、前記先願の成長方法ではＮｄＧａＯ３基板の（０１１）ジャスト面を成長面としていたのを、（０１１）面から所定の角度だけ傾斜したオフアングル面を成長面としてＧａＮ化合物半導体結晶を成長させる実験を行った。

【００１８】まず、ＮｄＧａＯ３結晶のインゴットをスライスし、（０１１）ジャスト面および（０１１）面から＜１００＞方向に１°～６°傾斜したオフアングル面が成長面となるようにした基板をそれぞれ複数枚用意した。そして、これらのＮｄＧａＯ３基板を洗浄してエッチングした後、ハイドライドＶＰＥ法によりＧａＮ化合物半導体結晶を成長させた。

【００１９】その結果、（０１１）ジャスト面を成長面とした場合の単結晶化率は５０％、（０１１）面から１°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は８０％、（０１１）面から２°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は９０％、（０１１）面から３°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は８０％、（０１１）面から４°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は７０％、（０１１）面から５°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は５０％、（０１１）面から６°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は３０％となった（表１）。

【００２０】

【表１】

オフアングル	０°	１°	２°	３°	４°	５°	６°
単結晶化率	５０％	８０％	９０％	８０％	７０％	５０％	３０％

【００２１】この実験より、ＮｄＧａＯ３基板の（０１１）ジャスト面を成長面とするよりも、（０１１）面から＜１００＞方向に１°～４°傾斜したオフアングル面を成長面とした方が単結晶化率が向上することが分かった。

【００２２】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、この方法により半導体デバイスに適したＧａＮ化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができる。

【００２３】なお、本発明は、ＮｄＧａＯ３基板にＧａＮ化合物半導体結晶を成長させる実験により見出されたものであるが、ＧａＮ化合物半導体結晶以外にも、ＩｎＧａＮ、ＡｌＧａＮ等のＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させた場合も同様の効果が得られる。

【００２４】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態※を、ＮｄＧａＯ３結晶を基板としてＧａＮ化合物半導体結晶を成長させる場合について説明する。

【００２５】まず、ＮｄＧａＯ３のインゴットを（０１１）面から＜１００＞方向に２°傾斜したオフアングル面でスライスして基板とした。このとき、ＮｄＧａＯ３基板の大きさは５０㎜径で、厚さは０．５ｍｍとした。

【００２６】次に、鏡面研磨したＮｄＧａＯ３基板をアセトン中で５分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで５分間超音波洗浄を行った。その後、N_2ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したＮｄＧａＯ３基板を硫酸系エッチャント（燐酸：硫酸＝１：３、８０℃）で５分間エッチングした。

【００２７】次に、このＮｄＧａＯ３基板をハイドライドＶＰＥ装置内の所定の部位に配置した後、N_2ガスを導入しながら基板温度を６２０℃まで昇温し、ＧａメタルとＨＣｌガスから生成されたＧａＣｌと、NH_3ガス

とをN_2キャリアガスを用いて$NdGaO_3$基板上に供給し、約１００ｎｍのＧａＮ保護層を形成した。$NdGaO_3$は８００℃以上の高温でNH_3やH_2と反応してネオジウム化合物を生成してしまうので、本実施形態ではキャリアガスとしてN_2を用い、成長温度を６２０℃の低温で保護層を形成することによりネオジウム化合物が生成されないようにしている。

【００２８】次に、基板温度を１０００℃に昇温し、ＧａメタルとＨＣｌガスから生成されたＧａＣｌと、NH_3ガスとN_2キャリアガスを用いて$NdGaO_3$基板上に供給した。このとき、ＧａＣｌ分圧が４．０×１０$^{-3}$ａｔｍ、NH_3分圧が２．４×１０$^{-1}$ａｔｍとなるようにそれぞれのガス導入量を制御しながら約４０μｍ／ｈの成長速度で３００分間ＧａＮ化合物半導体結晶を成長させた。

【００２９】その後、冷却速度５．３℃／ｍｉｎで９０分間冷却して膜厚が約２００μｍのＧａＮ化合物半導体結晶を得た。

【００３０】得られたＧａＮ化合物半導体結晶は、結晶欠陥が少なく結晶性に優れた単結晶であった。また、上述した方法によりＧａＮ化合物半導体結晶を作製した場合、ＧａＮ化合物半導体結晶の単結晶化率は９０％以上であり、半導体デバイスの材料として適したＧａＮ化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができた。

【００３１】以上本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、＜１００＞方向に傾ける角度は２°に限定されず、１°～４°の範囲とすることにより本実施形態と同様に単結晶化率を向上させることができる。

【００３２】また、成長条件としては、ＧａＣｌ分圧が１．０×１０$^{-3}$～１．０×１０$^{-2}$ａｔｍ、NH_3分圧が１．０×１０$^{-1}$～４．０×１０$^{-1}$ａｔｍ、成長速度が３０～１００μｍ／ｈ、　成長温度が９３０～１０５０℃、冷却速度が４～１０℃／ｍｉｎであることが望ましい。

【００３３】また、ＧａＮ化合物半導体結晶を成長させる場合に制限されず、例えば、ＩｎＧａＮ、ＡｌＧａＮ等のＧａＮ系化合物半導体結晶の成長方法に適用しても同様の効果を得ることができる。また、基板として用いられる希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶は$NdGaO_3$結晶に制限されず、Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎの少なくとも１種類を含む希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶であればよいと考えられる。

【００３４】

【発明の効果】本発明によれば、１または２種類以上の希土類元素を含む希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶を基板としてＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類１３（３Ｂ）族ペロブスカイト結晶基板の（０１１）面から１°から４°だけオフアングルさせた面を成長面としたので、結晶欠陥が少ないＧａＮ系化合物半導体結晶を成長させることができるとともに、ＧａＮ系化合物半導体結晶の単結晶化率が向上するので、半導体デバイスに適したＧａＮ系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができるという効果を奏する。

DERWENT-ACC-NO: 2003-070400

DERWENT-WEEK: 200643

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of gallium nitride group compound semiconductor crystal for electronic devices, involves growing crystal on specified surface of rare earth group perovskite crystal at specified off-angle

INVENTOR: KAINOSHO T; SASAKI S

PATENT-ASSIGNEE: NIKKO GOLD FOIL CO LTD[NIKKN] , NIKKO GOULD FOIL KK[NIKKN]

PRIORITY-DATA: 2001JP-078246 (March 19, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002274997 A	September 25, 2002	JA
JP 3785566 B2	June 14, 2006	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002274997A	N/A	2001JP-078246	March 19, 2001
JP 3785566B2	Previous Publ	2001JP-078246	March 19, 2001

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C30B29/38 20060101
CIPP	C30B29/38 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002274997 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Manufacture of gallium nitride group compound semiconductor crystal involves growing the crystal on (011) surface of perovskite crystal of group 13 containing rare earth element(s) at an off-angle of 1-4 degrees.

DESCRIPTION - The perovskite crystal compound comprises aluminum, gallium, indium and/or nitrogen.

USE - To produce gallium nitride group semiconductor crystal for the production of semiconductor devices and electronic devices such as light emitting device.

ADVANTAGE - The gallium nitride group semiconductor single crystal is produced with high yield and the rate of single crystallization is improved.

TITLE-TERMS: MANUFACTURE GALLIUM NITRIDE GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR CRYSTAL ELECTRONIC DEVICE GROW SPECIFIED SURFACE RARE EARTH PEROVSKITE ANGLE

DERWENT-CLASS: L03 U11

CPI-CODES: L04-A02A1A; L04-B;

EPI-CODES: U11-B03A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-018625

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2003-054659